

Tadeusz MOLEND¹

ANALIZA STĘŻEŃ ŻELAZA (Fe) I MANGANU (Mn) W ODCIEKACH I WODACH KOPALNIANYCH (NA PRZYKŁADZIE OBIEKTÓW Z GÓRNOŚLĄSKIEGO ZAGŁĘBIA WĘGLOWEGO)

Eksploracja i przeróbka węgla kamiennego prowadzi do zasadniczych zmian w rzeźbie terenu i stosunkach wodnych obszarów górniczych. Przekształcenia środowiska wodnego mają charakter wielokierunkowy i dotyczą zarówno zmian ilościowych, jak i jakości wody. W niniejszym artykule przedstawiono jeden z aspektów wpływu działalności górniczej na degradację hydrosfery, jakim są zmiany jakości wód. Do badań wytypowano obiekty związane z działalnością górniczą, które negatywnie oddziałują na hydrosferę. Są to zarówno składowiska odpadów górniczych jak i sztolnie wodne. Wszystkie obiekty położone są na terenie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW). Ze składowisk odpadów górniczych (w specyficznych układach hydrogeologicznych) mogą wypływać skoncentrowane strumienie wód odciekowych. Zjawiska takie występują najczęściej w przypadku depozycji odpadów w dolinach rzecznych. Wpływy tego typu mogą mieć stały lub okresowy charakter. Ilość odcieków uzależniona jest od wielu czynników z pośród, których najważniejsze to: wysokość odpadów oraz stopień zagęszczenia odpadów na składowisku. Odcieki charakteryzuje duża mineralizacja będąca następstwem ługowania zdeponowanych odpadów. Do badań wytypowano również stare sztolnie wodne, które do dnia dzisiejszego są aktywnym elementem drenażu górotworu. Ze sztolni wypływają wody kopalniane, które również cechuje podwyższona mineralizacja. Jest ona następstwem ługowania skał w starych wyrobiskach górniczych. Oprócz obiektów górniczych do badań wytypowano również naturalne źródła karbońskie, które stanowią tło hydrogeochemiczne. Wykazano, że zarówno odcieki, jak i wody kopalniane cechuje podwyższone stężenie Fe i Mn w stosunku do wód naturalnych źródeł, wytypowanych jako obiekty kontrolne. Średnie stężenie żelaza w odciekach wykazuje duże zróżnicowanie i zmienia się od 5,97 mg dm⁻³ do 0,45 mg dm⁻³. Również mangan wykazuje duże zróżnicowanie, którego średnie stężenie zmienia się od 4,49 mg dm⁻³ do 1,0 mg dm⁻³. Dlatego też badane obiekty stanowią ognisko zanieczyszczenia hydrosfery zarówno żelazem (Fe) jak i manganem (Mn).

¹ Autor do korespondencji: Tadeusz Molenda, Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, 41-200 Sosnowiec, ul. Będzińska 60, tedimolenda@interia.pl

Słowa kluczowe: odcieki, wody kopalniane, mangan, żelazo, składowiska odpadów górniczych

1. Wprowadzenie

Ingerencja człowieka w środowisko przyrodnicze prowadzi do istotnych zmian w jego poszczególnych komponentach. Efekt tej ingerencji jest szczególnie zauważalny na obszarach górniczych. Eksploatacja i przeróbka pozyskanych surowców mineralnych prowadzi do zasadniczych zmian w rzeźbie terenu i stosunkach wodnych obszarów górniczych. Przekształcenia środowiska wodnego mają charakter wielokierunkowy i dotyczą zarówno zmian ilościowych, jak i jakości wody [1, 5, 7]. Szczególnie intensywne zmiany środowiska wodnego nastąpiły na obszarze Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW). Jest to związane z wielowiekową działalnością górniczą prowadzoną na tym obszarze. Znajdują się tu liczne obiekty górnicze (składowiska odpadów, sztolnie wodne), które w negatywny sposób oddziałują na hydrosferę. W niniejszym artykule przedstawiono jeden z aspektów wpływu działalności górniczej na degradację hydrosfery jakim są zmiany jakości wód powierzchniowych.

2. Charakterystyka obiektów i metody badań

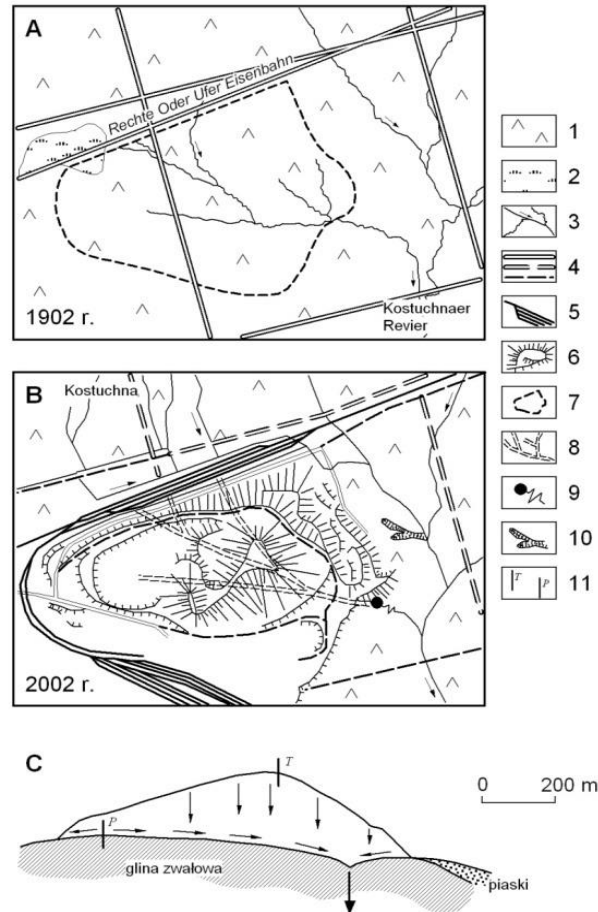
Do badań wytypowano trzy zwałowiska odpadów górniczych węgla kamiennego. Są to zwałowisko „Skalny” w Łaziskach oraz „Panewniki” i „Murcki” w Katowicach (rys. 1).



Rys. 1. Lokalizacja obszaru badań A – obszar GZW, B – lokalizacja badanych obiektów: 1- odciek Kostuchna, 2- odciek Panewniki, 3- odciek Skalny, 4- sztolnia 318, 5- sztolnia Krystyna, 6- źródło Maria, 7- źródło Mniszka

Fig. 1. Localization of the investigated objects. A – the territory of Upper Silesian Industrial Region, B – objects

Wszystkie ze zwałowisk są nadpoziomowe. Charakterystyczną cechą tych obiektów są skoncentrowane wypływy Tego typu wypływy powstają najczęściej, gdy depozycja odpadów prowadzi do zasypania dolin rzecznych (rys. 2) lub starych piaskowni (rys. 3) [10, 11].



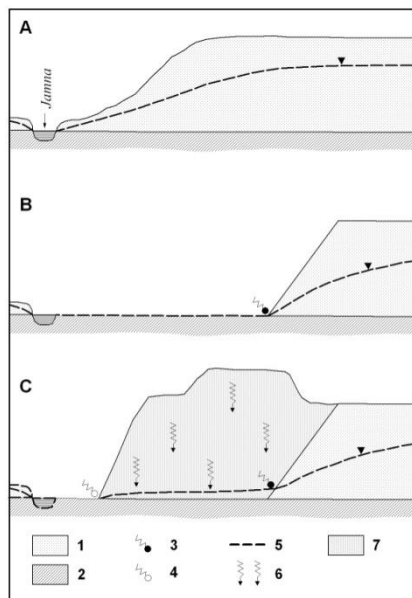
Rys. 2. Schemat migracji wód w obrębie bryły zwałowiska „Kostuchna” wg [14]

A - Stan w 1902 r., B - Stan w 2002 r., C – Przekrój poprzeczny

1- Lasy, 2- Łąki, 3- Cieki, 4-Drogi, 5- Koleje, 6- Krawędzie zwałowiska, 7- Zarys współczesnej bryły zwałowiska na mapie z 1902 roku, 8- System drenażowy zasypanych dolin rzecznych, 9- Wypływ wód odciekowych, 10- Rozcięcie erozyjne, 11- Działy wodne: T- topograficzne, P- podziemne

Fig. 2. The scheme of waters migration within of the landfill “Kostuchna” (according to [14])

1– Forest, 2– Meadows, 3- Water courses, 4– Roads, 5– Railways, 6- Margins of the landfill, 7- The borders of contemporary of landfill on the map from 1902, 8- Drainage system of buried river valleys, 9- Outflow of leachate waters, 10- Erosion cut, 11- Watersheds: T– topographic, P– underground.



Rys. 3. Zmiany rzeźby terenu i stosunków wodnych w obrębie zwalowiska „Panewniki” wg [14] (A - stan początkowy 1950 r. , B - stan w trakcie eksploatacji piasków 1970 r. , C - stan obecny 2010 r.)

1- piaski ze żwirami, 2- glina zwałowa, 3- wypływ wód podziemnych, 4- odciek, 5- zwierciadło wód podziemnych, 6- infiltracja wód opadowych, 7- skały płonne

Fig. 3. The changes in relief and water conditions within the waste tip „Panewniki” [14]

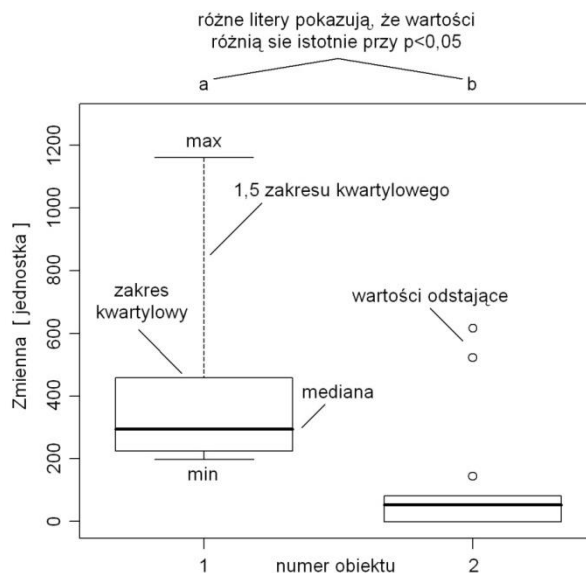
(A - Initial state 1950, B - state during the sand exploitation 1970, C - present state 2010) 1 – sands and gravel, 2- boulder clay, 3- outflow of underground water, 4- leachate, 5- level of underground water, 6- infiltration of precipitation water, 7- barren rocks

Oprócz składowisk odpadów do badań wytypowano również dwie stare sztolnie wodne. Są to obiekty: sztolnia Krystyna położona w Gwoźdźcu koło Krzeszowic i „318” w Katowicach (rys. 1). Sztolnie te odwadniają stare wyrobiska kopalń węgla kamiennego [13].

Kartowanie hydrograficzne pozwalające na ocenę zmian stosunków wodnych obszaru zwalowisk sztolni wodnych przeprowadzono zgodnie z wytycznymi podanymi w poz. [4]. Pomiar odczynu pH, temperatury oraz przewodnictwa elektrolitycznego właściwego wykonano bezpośrednio w terenie za pomocą miernika Multi – Line P -4 lub miernika Professional +. Próby wód do analiz chemicznych pobierano do polietylenowych butelek. Transport prób wody do laboratorium odbywał się w temperaturze + 4 °C. Przed analizami próby były filtrowane na sączku 0,45 μm (Millipore) i zakwaszone.

Oznaczenia wybranych metali (Fe i Mn) wykonano na spektrometrze absorpcji atomowej typu Solar M6 z kuetwą grafitową z atomizacją bezpłomieniową.

Zebrane dane poddano analizie statystycznej opierając się na metodyce zawartej w opracowaniach Griffiths [3] oraz Quick [17]. Dla sprawdzenia istotności różnic zastosowano nieparametryczny odpowiednik analizy wariancji test Kruskala-Wallisa, a do porównań wielokrotnych test Conovera. W całej pracy za poziom istotności testów statystycznych przyjęto błąd pierwszego rodzaju p mniejszy niż 0,05. Wszystkie dane zaprezentowano przy pomocy wykresów pudełkowych z wąsami (box-and-whiskers plots) (rys. 4).



Rys. 4. Schemat prezentacji danych na wykresach skrzynkowych

Fig. 4. Scheme of data presentation on box-whisker plots

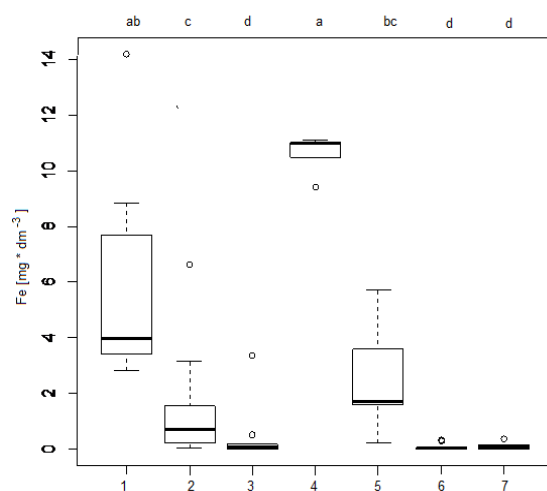
W przypadku, gdy porównywano istotność różnic w medianach odpowiednich zmiennych np. fizycznych czy chemicznych parametrów wody między danymi obiektami różnice te zaznaczono przy pomocy odpowiednich małych liter (a, b, c) umieszczonych na górze rysunku. Różne litery oznaczają, że wartości różnią się istotnie przy $p < 0,05$.

3. Wyniki badań i dyskusja

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że badane obiekty stanowią istotne ognisko górniczego zanieczyszczenia wód. Do najsilniej oddziałujących obiektów możemy zaliczyć nadpoziomowe składowiska odpadów górniczych. Są to obiekty „Kostuchna”, „Panewniki” i „Skalny”. Na składowiskach tych zdep-

nowane są zarówno odpady górnicze (będące mieszaniną skały płonnej, wydobywanej przy robotach udostępniających i wydobywczyczych, które są w większości przypadków dużymi okruchami skalnymi) oraz odpady przerobcze (na które składa się skała płonna pochodząca przede wszystkim z partii spągowych i stropowych pokładów węgla oraz z przerostów wydobytych na powierzchni). Zanieczyszczenie związane jest przede wszystkim z powstawaniem odcieków. Źródłem odcieków są wody opadowe infiltrujące w bryłę zwałowiska, a także wody podziemne dopływające do składowiska odpadów. Ilość i skład odcieków zależy głównie od rodzaju i stopnia rozdrobnienia odpadów, ilości wody infiltrującej, wieku składowiska, a także technik składowania i rekultywacji [15]. Niekiedy odcieki mogą mieć formę skoncentrowaną i funkcjonować w ciągu całego roku. Na istnienie skoncentrowanych wypływów wód odciekowych ze składowisk odpadów górnictwa węgla kamiennego po raz pierwszy zwrócono uwagę w pracach [6, 10]. W przypadku badanych obiektów stałe odcieki funkcjonują na wszystkich z nich.

Żelazo powszechnie występuje w wodach naturalnych. Głównym źródłem żelaza w wodach jest proces wymywania skał i gleb. Również w przypadku odcieków, źródłem żelaza jest proces ługowania skał zdeponowanych na składowisku. Średnie stężenie żelaza w wodach odciekowych zmieniło się od $5,97 \text{ mg dm}^{-3}$ w przypadku odcieku Kostuchna do $0,45 \text{ mg dm}^{-3}$ w odcieku „Skalny” (rys. 5). Stężenie żelaza w wodach odciekowych wszystkich badanych obiektów wykazało statystycznie istotne różnice (rys. 5).



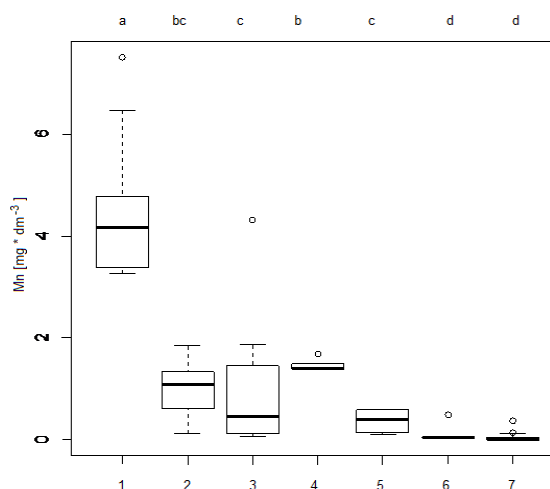
Rys. 5. Stężenie żelaza. 1- odciek Kostuchna, 2- odciek Panewniki, 3- odciek Skalny, 4- sztolnia 318, 5- sztolnia Krystyna, 6- źródło Maria, 7- źródło Mniszka

Fig. 5. Concentrations of iron (Fe) in leachate waters. Different letters mean that values are significant at $p < 0.05$.

Wskazuje to na szereg zróżnicowanych czynników wpływających na skład chemiczny odcieków, o których powyżej wspomina Rosik-Duleska [15]. Niewątpliwie do najistotniejszych czynników wpływających na stężenie żelaza w wodach odciekowych jest zawartość tego metalu w skałach zdeponowanych na składowiskach. Jest to czynnik mineralogiczny. Badania przeprowadzone przez Stępniewską i in. [16] wskazują, że odpady górnicze mogą wykazywać znaczne różnice w koncentracji zawartości tego metalu od 1950 do 2800 mg/kg. Przekłada się to na stężenie żelaza w wodach odciekowych. Średnie stężenie żelaza w odciekach „Kostuchna” i „Panewniki” było większe od tego jakie powszechnie spotyka się w wodach podziemnych i powierzchniowych Polski [2, 8] oraz jakie stwierdzono w wodach naturalnych źródeł karbońskich ($< 0,15 \text{ mg dm}^{-3}$) (rys. 5). Stężenie żelaza w wodach odciekowych wykazywało dużą zmienność. Wartość współczynnika zmienności (Cv) zmieniała się w przedziale od 30% w odcieku „Skalny” do 59% w odcieku Kostuchna.

Bardzo duże stężenie żelaza stwierdzono również w wodach kopalnianych sztolni 318 i Krystyna (rys. 5). Maksymalne stężenie żelaza w wodzie sztolni 318 wyniosło aż 12 mg dm^{-3} . Tak wysokie stężenie żelaza jest następstwem tzw. kwaśnego drenażu kopalni, co dla badanego obiektu opisał Molenda [13]. Kwaśny drenaż jest procesem utleniania pirytu (FeS_2). W następstwie obecności tlenu i wody minerał ten ulega rozkładowi a wody zostają wzbogacone w jony żelaza.

Mangan, podobnie jak żelazo, również trafia do wód powierzchniowych w następstwie procesu ługowania skał. Średnie stężenie manganu w wodach odciekowych zmieniało się od $4,49 \text{ mg dm}^{-3}$ w przypadku odcieku Kostuchna do $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ w odcieku Panewniki i „Skalny” (rys. 6).



Rys. 6. Stężenie manganu. 1- odciek Kostuchna, 2- odciek Panewniki, 3- odciek Skalny, 4- sztolnia 318, 5- sztolnia Krystyna, 6- źródło Maria, 7- źródło Mniszka

Fig. 6. Concentrations of manganese (Mn) in leachate waters. Different letters mean that values are significant at $p < 0.05$.

Średnie stężenie manganu w odcieku Kostuchna statystycznie istotnie różniło się od stężenia w dwóch pozostałych odciekach (rys. 6). Stwierdzone stężenie manganu jest zdecydowanie większe od tych, jakie powszechnie stwierdza się w wodach podziemnych i powierzchniowych Polski. Jak podają bowiem autorzy w poz. [2, 8, 9] stężenie tego metalu bardzo rzadko przekracza 1 mg dm^{-3} a najczęściej występuje w stężeniu $< 0,1 \text{ mg dm}^{-3}$. Jeszcze mniejsze średnie stężenie manganu ($< 0,08 \text{ mg dm}^{-3}$) stwierdzono w wodzie naturalnych źródeł karbońskich. Podobnie jak żelazo, mangan wykazywał dużą zmienność stężenia zarówno w odciekach jak i wodach kopalnianych. Wartość współczynnika zmienności (Cv) zmieniała się w szerokich granicach od 8,8 do 70%. Jak podaje [8] zawartość manganu w wodzie jest zwykle kilka do około dziesięciu razy niższa niż żelaza. W przypadku badanych obiektów taka zależność nie wystąpiła. Stężenia manganu są tylko nieznacznie mniejsze niż żelaza.

4. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wskazują, że w wyniku działalności górniczej do środowiska uwalniane są jony żelaza (Fe) i manganu (Mn). Głównym ogniskiem tych zanieczyszczeń są składowiska odpadów oraz wody kopalniane. Stwierdzenie podwyższonych stężeń tych jonów może wskazywać na obecność starych składowisk odpadów górniczych, które obecnie nie wyróżniają się w rzeźbie terenu. Dotyczy to w szczególności starych wyrobisk wypełnionych odpadami górniczymi, zniwelowanych i porośniętych lasem. Może również posłużyć do identyfikacji starych sztolni wodnych, których wyloty zasypane są skałami płonnymi, a wypływająca woda imituje naturalne źródło. Stwierdzone, podwyższone stężenie żelaza i manganu powinno korelować z podwyższonym stężeniem siarczanów (SO_4^{2-}) i chlorków (Cl). Jony te zaliczane są bowiem do najważniejszych indyktorów górniczego zanieczyszczenia wód [12, 14].

Literatura

- [1] Czaja S.: Zmiany stosunków wodnych w warunkach silnej antropopresji na przykładzie konurbacji katowickiej). Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 1999, s. 189.
- [2] Dojlido J.: Chemia wód powierzchniowych, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok, 1995, s. 342.
- [3] Griffiths D.: Head First. Statystyka. Edycja Polska, Wydawnictwo Helion, 2010, s. 712.
- [4] Gutry-Korycka M, Werner-Więckowska H.: Przewodnik do hydrograficznych badań terenowych. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe; 1989, s. 275.
- [5] Jankowski A. T.: Antropogeniczne zmiany stosunków wodnych na obszarze przemysłowym i urbanizowanym (na przykładzie Rybnickiego Okręgu Węglowego). Katowice, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 1986, s. 277.

- [6] Jankowski A.T., Molenda T., Rzętała M.: Antropogeniczne źródła zwałów górnictwa węgla kamiennego. [w:] Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce t. II. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, 2002, s. 113-118.
- [7] Machowski R., Ruman M.: Zanieczyszczenia wód na obszarze Górnośląskiego Związku Metropolitalnego. [w:] Górnośląski Związek Metropolitalny. Zarys geograficzny. Red. R. Dulias, A. Hibszer. Sosnowiec PTG, 2008, s. 82-89.
- [8] Macioszczyk A.: Hydrogeochemia, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1987, s.475.
- [9] Macioszczyk A., Dobrzyński D.: Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa, 2002, s. 448.
- [10] Molenda T.: Problemy ochrony i renaturalizacji dolin małych rzek w obszarach uprzemysłowionych [w:] Michalczyk Z. (red): Renaturyzacja obiektów przyrodniczych – aspekty ekologiczne i gospodarcze, Wydawnictwo UMCS, Lublin, 2000, s. 189 – 197.
- [11] Molenda T.: Charakterystyka hydrograficzno-hydrochemiczna wypływów wód odciekowych wybranych składowisk odpadów przemysłowych [w:] Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej – Górnictwo z. 272, 2006, s. 95-103.
- [12] Molenda T., Jankowska-Nitkiewicz A.: Sulphates and chlorides as indicators of anthropogenic changes of surface waters quality [w:] Polish Journal of Environmental Studies, vol. 15 5d, 2006, pp.680-684.
- [13] Molenda T.: 2011 Naturalne i antropogeniczne uwarunkowania zmian właściwości fizyczno-chemicznych wód w pogórnich środowiskach akwaticznych. Na przykładzie regionu górnośląskiego i obszarów ościennych. Katowice, Uniwersytet Śląski, 2011, s. 136.
- [14] Molenda T.: Siarczany (SO_4^{2-}) i chlorki (Cl^-) jako wskaźniki górniczego zanieczyszczenia wód (na przykładzie zlewni Rowu Murckowskiego, Katowice), Kształtowanie Środowiska Geograficznego i Ochrona Przyrody na Obszarach Uprzemysłowionych i Zurbanizowanych 44: 57-63 Uniwersytet Śląski, Katowice, 2012, 57-63.
- [15] Rosik – Dulewska Cz.: Podstawy gospodarki odpadami, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007, s. 305.
- [16] Stępniewska Z., Pytlak A., Buk J., Bojarczuk G., 2010: Leachability of heavy metals (Fe, Zn and Ni) from coal mine rock. Proceedings of ECOpole, Vol. 4, no 2, 2012, pp. 279-284.
- [17] Quick J.M.: Analiza statystyczna w środowisku R, Helion, Gliwice, 2012, s. 280.

IRON (FE) AND MANGANESE (MN) AS MINING WATER POLLUTION INDICATORS (ON THE EXAMPLE OF OBJECTS FROM THE UPPER SILESIAN COAL BASIN)

Summary

The paper presents the impact of mining activity on the degradation of the hydrosphere, associated with changes in surface water quality. The mining objects chosen for the study are those which exert negative impact on the hydrosphere. These range from mining wastes and water tunnels. All objects are situated in Upper Industrial Silesian Region. From colliery waste tips (under special hydrogeological conditions) concentrated leachate waters can flow out. Such phenomenon most frequently occur in cases of deposition of wastes in river valleys. Outflows of this type can be of permanent or ephemeral nature. Amount of leachate is dependant from many factors including the most important height of tips and their density on the landfill area. Leachate waters are characterized by high mineralization which are results of lixiviation of deposited wastes. For studies also water tunnels chosen which still cause drainage of rocks. From water tunnels coal mine waters outflow which are characterized by high mineralization as well. It is the consequence of lixiviation of rocks in old coal mine excavations. Apart from coal mine objects also natural Carbon spring as a reference sites were selected. It has been shown that both mining waste landfills and mine water are the source of pollution of surface waters. Both leaching and mining water shows increased concentration of Fe and Mn in relation to natural water sources selected as control objects. Mean concentration of iron varied from 5.97 mg dm^{-3} to 0.45 mg dm^{-3} . The manganese concentration also is varied and it ranges from 4.49 mg dm^{-3} to 1.0 mg dm^{-3} . Therefore, both iron (Fe) and manganese (Mn) can be considered to be good indicators of mining water pollution.

Keywords: leachate, mining water, manganese, iron, landfill

DOI: 10.7862/rb.2013.38

*Przesłano do redakcji w lipcu 2013 r.
Przyjęto do druku we wrześniu 2013 r.*